



TITLE:

グラフト重合によるセロファンの改質に関する研究(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

堀, 保彦

CITATION:

堀, 保彦. グラフト重合によるセロファンの改質に関する研究. 京都大学, 1968, 工学博士

ISSUE DATE:

1968-09-24

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/212949>

RIGHT:

【207】

氏 名	堀 保 彦 ほり やす ひこ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 221 号
学位授与の日付	昭 和 43 年 9 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	グラフト重合によるセロファンの改質に関する研究

論文調査委員 (主 査)
教 授 岡 村 誠 三 教 授 堀 尾 正 雄 教 授 小 野 木 重 治

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は「グラフト重合によるセロファンの改質に関する研究」と題し5章より成っている。

セルロースのグラフト重合については多くの研究が行なわれているが、いずれも不活性雰囲気中で、かつ長時間の反応を行なわせたものが多く、工業的に重要であると思われるところの大気中における短時間の反応で、かつ幹ポリマーのセルロースを連続的に導入して重合させた研究は見当らない。

著者はセロファンの化学的改質研究の一環として、セロファンの成膜条件を考慮しながら、重合開始剤として硝酸第2セリウムアンモン、ビニルモノマーとして水への溶解度の大きいアクリルアミド (AM) を選び、大気中において一定の短い反応時間で、ゲルセロファンを連続的に投入することを繰り返してグラフト重合する場合の反応系について研究した。

すなわち、本研究は、実際のセロファン成膜工程においてグラフトセロファンを製造することを目的として、(1)セルロースの導入交換を連続的に繰り返す場合の系、(2)重合浴の放置経歴の異なる場合の系、を主体とした大気中の反応系を選択したことに一つの特色がある。

第1章では、重合系の反応基礎条件設定を目的として、グラフト反応性におよぼす諸因子の影響について検討した結果、セルロースの連続処理により、反応時間が一定でもグラフト率は経時変化し、ある経時においてグラフト率に極大点が現われ、この極大点は硝酸濃度、セルロース濃度、溶存酸素量および反応温度などにより影響されること、ならびにこの極大点を境界としてグラフト率の反応時間依存性の異なることが明らかにされた。またセルロースを含まない重合浴の放置経歴によりグラフト反応活性が著しく異なり、このグラフト率の変化は硝酸濃度、セルロース濃度および溶存酸素量により影響されることが示された。

本重合系の反応は従来考えられてきた Ce^{IV} とセルロースの直接作用による開始反応を基礎とするレッドックス重合のほかに、 $[Ce^{IV} - AM]$ 複合体による開始反応の寄与が考えられ、新しい重合機構考察の重要な手がかりを提供した。

第2章では、第1章で得られた特徴的な反応挙動を基礎に、重合系の反応機構を考察する目的で、種々

のモデル系を選択して紫外、可視および赤外分光分析、ポーラグラフ分析、容量分析および核磁気共鳴吸収測定により、 Ce^{IV} -AM モノマーの経時挙動を追跡した結果、 $[\text{Ce}^{\text{IV}}-\text{AM}] \pi$ 錯体が固定されると同時に、第1章のグラフト反応挙動の対比考察から、前述の二つの素反応に関する知見が裏付けられた。すなわちセルロースの連続処理における系においては前者の開始機構が支配的であり、この系では反応開始、生長、停止が速やかに行なわれ、一方重合浴の放置経歴が関与する系では後者の開始機構が支配的であり、この系では生長反応は緩かに、かつ長時間にわたって持続される特徴を有し、停止反応は、重合系中に共存する硝酸による連鎖移動によって主に行なわれることを認めた。なお錯体が関与する特徴的な反応は多糖類にのみ認められる現象であって、アルコール類および単糖類については認め難いことがわかった。

第3章ではグラフトポリマーの構造について考察し、X線回折、干渉顕微鏡ならびに重合過程における寸法変化挙動の検討から、分岐ポリマーはセルロースの非晶領域のほかに(101)面上に存在するミセル間隙に分布生成し易く、巨視的にはフィルム表層より次第に内部に向かって分布生成し、250%以上のグラフト率領域ではほぼ内部まで均一に分布することが明らかにされた。また、反応の開始点はセルロース分子2本当たり大略1~2個であることから、グラフト率の増大はほとんど分岐ポリマーの生長反応に基因することも明らかとなった。

また連続グラフト重合過程におけるグラフト率極大点前後のグラフトポリマーの構造を比較検討した結果、前段過程で得られたものは、後段過程のそれに比較して分岐の数は少なく分岐分子量の大きいこと、ならびにグラフト表面抑制効果のあることも明らかとなった。

第4章では、グラフトフィルムの諸性質、すなわち、力学的性質、表面化学的性質、電気的性質、工学的性質、気体透過性、寸法安定性、熱分解挙動をセルロースフィルムのそれと比較検討した。

まず力学的性質の検討により、グラフト率の増大とともに柔軟性が低下し、また温度依存性の挙動からグラフト率100%を境界として性質の異なることが明らかとなり、高グラフト率領域では軟化現象が観察された。また表面化学的性質は、比較的低グラフト率領域で著しく改良される。なお、電気的性質にも特徴を認め、グラフト率の増大とともに誘電率は大きくなり、誘電正接は小さくなる傾向があり、かつ周波数依存性も小さくなる。気体透過性はグラフト率の増大に伴ない大きくなり、グラフト率100%以上の領域で特にその影響が大きいことから、この原因は分岐ポリマーの浸入によりセルロースの分子間隙が拡大されることによるものと考えられた。

また、示差熱分析によるグラフトポリマーのガラス転移温度 T_g は 55°C 近傍にあることが推定され、伸度の温度依存性による推定値と大略一致することがわかった。

第5章では、前章までの基礎実験の結果を基にして、実験のセロファン成膜工程でグラフト重合を行ない、工業化に必要な製造条件および製造方法について検討した。

ここで工業化因子として考慮すべき成膜速度ならびにグラフト効率および Ce^{IV} 効率も、それぞれ AM モノマーおよび硝酸濃度の条件選択により調整し得ることを見いだした。

論文審査の結果の要旨

本論文はグラフト重合によるセロファンの改質に関する研究と題し次の5章より成っている。

第1章 グラフト反応の挙動

第2章 グラフト反応の機構

第3章 グラフトポリマーの構造

第4章 グラフトポリマーの性質

第5章 グラフト重合によるセロファン改質の実際

第1章においては、一定量のゲルセロファンを一定時間ごとに交換して、処理を繰り返して連続的にセルロースをグラフト重合する場合の諸因子の影響について検討した。その結果大気中においては時間の経過とともにグラフト率が変化し、ある経時においてグラフト率が極大を示し、この極大点は、セルロース濃度、硝酸濃度、系中の溶存酸素量および反応温度などによって影響されることが明らかになった。さらにこの極大点を境界として反応時間の依存性が異なり、またセルロースを含まない重合浴の放置経歴によりグラフト反応性が異なることも見出した。これらの挙動から、重合浴調整直後の比較的初期の過程と、それ以降の過程では反応の機構が異なり、二つの素反応より重合が開始される可能性のあることを示した。

第2章においては、重合反応過程中のセリウム塩およびモノマーの経時挙動を容量分析、紫外、可視および赤外分光分析、ポーラグラフ分析ならびに核磁気共鳴吸収法により追究した。第1章で得られたグラフト反応挙動とを対比して、この重合系の反応にはセリウム塩とセルロースの直接作用によるレドックス重合反応と、セリウム塩とアクリルアミドモノマーとからなる π 錯体がグラフト重合の開始反応に関与する配位ラジカル重合機構とがあることを推論した。錯体の生成および錯体の重合開始反応性には硝酸濃度、セルロース濃度および溶存酸素量が関与することを見出した。さらにセリウム塩によるセルロースの酸化挙動、セルロースのモデル物質ならびに e 値の異なるモノマーの反応挙動についても追究して、この重合系の反応機構に関するかなり明瞭な知見が得られた。

第3章においては、分岐ポリマーの分子量、分岐数および分岐ポリマーの分布状態の検討を通してグラフトポリマーの構造について2, 3の知見を示した。さらにセルロースの構造因子とグラフト反応性ならびに反応過程におけるゲルセルファンの寸法変化挙動の異方性から、分岐ポリマーはセルロースの非晶領域ならびに(101)面の方向に配向したミセル間隙に分布生成しやすく、グラフト率の増大に伴ない、フィルム表面から次第に内部に向かって分布することを明らかにした。

第4章においては、得られたグラフトポリマーの力学的性質、電気的性質、寸法安定性および気体透過性などの特性を明らかにするとともに、熱処理に伴う力学的性質などの変化とを対比することにより、グラフトポリマーの構造との関連が明らかになった。

第5章においては、前章までの基礎的な結果を基にして、グラフト重合によるセルファン改質の実際の問題を取り扱い、工業化に必要な製造条件および製造方法について検討した。

さらにグラフトセロファンの応用に関する2, 3の知見をまとめた。

これを要するに、本論は実際のセロファン成膜工程にグラフト重合を適用することを前提として、グラフト重合反応性に関与する諸因子の影響を明らかにし、さらに得られたグラフトポリマーの構造、性質などを追究して、工業化への資料を提供したものであって工業上もまた学術上も貢献するところが少なくない。

よって本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。